

Hit List

[Clear](#)[Generate Collection](#)[Print](#)[Fwd Refs](#)[Bkwd Refs](#)[Generate OACS](#)

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 04056080 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 24, 1992

PUB-NO: JP404056080A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04056080 A

TITLE: METHOD FOR CONTROLLING PHOTOABSORPTION CHARACTERISTIC OF PEROVSKITE OXIDE

PUBN-DATE: February 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TSUNEYOSHI, KIKUJI

SAWADA, AKIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

APPL-NO: JP02162739

APPL-DATE: June 22, 1990

INT-CL (IPC): H01M 14/00; C04B 35/46

ABSTRACT:

PURPOSE: To change a conventional semi-conductor material to a material, which matches for the reaction as an aim and has the energy structure having high absorption efficiency and conversion efficiency of the photoenergy, by replacing a part of an element of perovskite oxide with other element.

CONSTITUTION: For example, in a provskite oxide shown with CaTiO_3 , a part of Ca is replaced with Sr to form a perovskite oxide shown with $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (03, a part of Sr is replaced with Ca to form a perovskite oxide shown with $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (03, a part of Ti is replaced with metal element M to form a perovskite oxide shown with $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (when $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{O}$

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference			Claims	NUMC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--	--	--------	------	-----------	-------

☐ 2. Document ID: JP 04056080 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 24, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-111229

DERWENT-WEEK: 199214

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Perovskite calcium titanate light absorption control - by replacing part of calcium with strontium, for high absorption semiconductor with high light energy conversion

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD (MITO)

PRIORITY-DATA: 1990JP-0162739 (June 22, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04056080 A	February 24, 1992		004	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04056080A	June 22, 1990	1990JP-0162739	

INT-CL (IPC): C04B 35/46; H01M 14/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04056080A

BASIC-ABSTRACT:

Control comprises replacing part of Ca with Sr to mfr. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. (x is over 0-0.5).

USE - High absorption and conversion efficiency of light energy.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04056080A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L03.X16

CPI-CODES: L03-D01; L03-E;

EPI-CODES: X16-A04; X16-D;

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference			Claims	KWIC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--	--	--------	------	-----------	-------

Clear

Generate Collection

Print

Fwd Refs

Bkwd Refs

Generate OACS

Terms

Documents

jp-04056080-\$.did.

2

Display Format: -

Change Format

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

[Go to Doc#](#)

⑫ 公開特許公報(A)

平4-56080

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月24日

H 01 M 14/00
C 04 B 35/46P 8417-4K
Z 8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ペロブスカイト型酸化物の光吸収特性の制御方法

⑯ 特 願 平2-162739

⑰ 出 願 平2(1990)6月22日

⑱ 発 明 者 常 吉 紀 久 士 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑲ 発 明 者 沢 田 明 宏 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ペロブスカイト型酸化物の光吸収特性の制御方法

2. 特許請求の範囲

- (1) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物においてCaの一部をSrで置換し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。
- (2) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物においてSrの一部をCaで置換し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。
- (3) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Tiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Fe, Coの時 $0 < x \leq 0.05$, M = Cr, Mn, Niの時 $0 < x \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。
- (4) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸

物において、Tiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Fe, Coの時 $0 < x \leq 0.05$, M = Cr, Mn, Niの時 $0 < x \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。

- (5) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Caの一部をSrで置換すると同時にTiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$, M = Fe, Coの時 $0 < y \leq 0.05$, M = Cr, Mn, Niの時 $0 < y \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。
- (6) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Srの一部をCaで置換すると同時にTiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$, M = Fe, Coの時 $0 < y \leq 0.05$, M = Cr, Mn, Niの時 $0 < y \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は半導体光電極や光触媒など光エネルギーを吸収して例えば化学エネルギーや電気エネルギーへ変換する材料、特にペロブスカイト型酸化物、の吸収特性の制御方法に関する。

〔従来の技術〕

半導体を用いた光電極や光触媒の研究が従来から進められており、種々の酸化物半導体のエネルギー構造が文献、雑誌（日本化学会編 化学総説 No.39, 1983「無機光化学」学会出版センター p97-135）等で明らかにされている。これらの半導体では、太陽光エネルギーを利用する上でまだ変換効率が低位で実用のレベルに到達していない。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来技術が実用レベルに到達していない原因は半導体の伝導帯のエネルギーレベル及び価電子帯のエネルギーレベルいわゆるフラットバンド電位の各々が、目標とする反応（酸化・還元反応）にマッチしていないことと、両エネルギー

レベルの差いわゆるバンドギャップが大き過ぎて太陽光の中でもエネルギーが高い短い波長側のわずかな部分しか利用できないことであろうと思われる。

従って課題を解決するためには、フラットバンド電位やバンドギャップを目標とする反応に合致するように変化させる手段を見出すか、あるいは新規材料を見出すかが必要である。

本発明は前者に属するもので、既知の SrTiO_3 や CaTiO_3 などペロブスカイト型酸化物に属する半導体の光吸収特性の制御する方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはペロブスカイト型酸化物の元素の一部を他の元素で置換することにより、フラットバンド電位やバンドギャップが変化すると知見を得、本発明はこの知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は

(1) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化

物においてCaの一部をSrで置換し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法、

(2) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物においてSrの一部をCaで置換し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法、

(3) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Tiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Fe, Co}$ の時 $0 < x \leq 0.05$, $M = \text{Cr, Mn, Ni}$ の時 $0 < x \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法、

(4) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Tiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Fe, Co}$ の時 $0 < x \leq 0.05$, $M = \text{Cr, Mn, Ni}$ の時 $0 < x \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法、

(5) CaTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化

物において、Caの一部をSrで置換すると同時にTiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$, $M = \text{Fe, Co}$ の時 $0 < y \leq 0.05$, $M = \text{Cr, Mn, Ni}$ の時 $0 < y \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法、

(6) SrTiO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物において、Srの一部をCaで置換すると同時にTiの一部を金属元素Mで置換し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$, $M = \text{Fe, Co}$ の時 $0 < y \leq 0.05$, $M = \text{Cr, Mn, Ni}$ の時 $0 < y \leq 0.03$) とすることを特徴とする該酸化物の光吸収特性の制御方法

である。

〔作用〕

CaTiO_3 及び SrTiO_3 のバンド構造において、価電子帯は主として酸素の2p電子から、また伝導帯はTiの3d電子からなり立っている。両者共にペロブスカイト型の複合酸化物であるが、CaとSrのイオン半径が異なるため、 SrTiO_3 は立

方晶であるが、 CaTiO_3 は歪んで斜方晶となっている。このため原子間距離に差が生じバンド構造にその影響が出て、実施例で示すように各々の吸収端とバンドギャップは次のように異なっている。

	吸収端	バンドギャップ
SrTiO_3	385nm	3.22eV (立方晶)
CaTiO_3	345nm	3.59eV (斜方晶)

本発明の方法のように SrTiO_3 のSrの一部をCaで置換して $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ とするか CaTiO_3 のCaの一部をSrで置換して $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ とすれば、立方晶から斜方晶へ又は斜方晶から立方晶へ結晶構造が変化し、バンドギャップは3.22 eVから3.59 eVまで変化するが、3.59 eVから3.22 eVへ変化することが予想される。ところが後述の実施例で示すように、SrとCaを半分子ずつ置換した $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ では吸収端が410 nm、バンドギャップは3.02 eVと予想外の変化を示すことが明らかとなった。本発明の方法は立方晶

と斜方晶のゆるやかな変化ではなく予想し得ない結晶構造上の歪が創り出され、結果としてその歪がバンドギャップを縮める方向に作用したと考えられる。

CaとSrの置換量の最大値は各々0.5となり、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の場合は $0 < x \leq 0.5$ でバンドギャップ(Bg)は $3.02 \text{ eV} \leq \text{Bg} < 3.22 \text{ eV}$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の場合は $0 < x \leq 0.5$ で $3.02 \leq \text{Bg} < 3.59$ の間で制御できる。

次に SrTiO_3 や CaTiO_3 のTiを同じ3d遷移金属のCr, Mn, Fe, Co及びNiで置換すると、白色から褐色や黒色等着色したものに变化する。明らかに吸収される光の波長域が変化しており、後述の実施例に示すように微量の置換でバンドギャップを大幅に縮めることが可能である。これはTiの3d電子で構成された伝導帯にCr, Mn, Fe, Co, Niの3d電子が加わることによる作用と考えられる。

FeやCoでは $\text{CaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ のようにTiの5モル%置換でも1 eV程度のバンドギャップをも

つが、Cr, Mn, Niでは5モル%も置換すると吸収端は赤外領域へ移動してしまい、実用上問題となるので、3モル%以下とする必要がある。

また SrTiO_3 のSrの一部をCaで置換すると同時にTiの一部を前記遷移金属で置換する場合や CaTiO_3 のCaの一部をSrで置換すると同時にTiの一部を同様に遷移金属で置換する場合は、遷移金属による作用が強くなるため、ほぼ SrTiO_3 や CaTiO_3 のTiの一部を遷移金属で置換した時と同様の結果となる。

(実施例1)

CaCO_3 100.22gと TiO_2 80.00gを秤量して混合したもの、 CaCO_3 50.11gと SrCO_3 73.91gと TiO_2 80.00gを秤量して混合したもの及び SrCO_3 147.82gと TiO_2 80.00gを秤量して混合したものを各々1200℃で10時間加熱し、 CaTiO_3 と $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 及び SrTiO_3 を合成した。各粉末を20mmφ×5mmt程度のディスクに成形し、更にCIP (Cold Isostatic Press)装置により2000 kg/cm²で10分間加圧した。このディ

スクを1450℃で10時間加熱し焼結させた。次に焼結ディスクをダイヤモンド研摩して鏡面仕上げの後、積分球付き紫外・可視分光光度計にセットし、 MgO 板をリファレンスとして拡散反射法により210nm～2500nmの間で吸収曲線を求めた。吸収曲線から求めた吸収端はバンドギャップは次のとおりであった。

	吸収端	バンドギャップ
CaTiO_3	345nm	3.59eV
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$	410nm	3.02eV
SrTiO_3	385nm	3.22eV

CaTiO_3 のCaの半分をSrで置き換えることで波長は65nm長波長側へずれ、バンドギャップは約0.6 eV縮まる。また SrTiO_3 のSrの半分をCaで置き換えることで波長は25nm長波長側へずれ、バンドギャップは約0.2 eV縮まる。即ち、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることでバンドギャップ(Bg)を $3.02 \text{ eV} \leq \text{Bg} < 3.59 \text{ eV}$ の間で制御できるし、また $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) とすることで、Bgを $3.02 \text{ eV} \leq \text{Bg} < 3.22 \text{ eV}$ の

間で制御できることが明らかである。Bgが動くことは価電子帯か伝導帯のいずれかのフラットバンド電位又は両方のフラットバンド電位が変化していることを示している。

〔実施例2〕

CaCO₃ 100.22 g と TiO₂ 76.00 g と Fe₂O₃ 4.00 g を秤量して混合した及び SrCO₃ 147.00 g と TiO₂ 75.58 g と Fe₂O₃ 3.98 g を秤量して混合したものを各々 1200℃ で 10 時間か焼し、CaTiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃ 及び SrTiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃ を得た。実施例1と同様にして鏡面仕上げしたサンプルを得、紫外・可視分光光度計で吸収曲線を求めた。吸収端とバンドギャップは次のとおりであった。

	吸収端	バンドギャップ
CaTiO _{3-x} FeO _{3+x} O ₃	1050nm	1.18eV
SrTiO _{3-x} FeO _{3+x} O ₃	1140nm	1.09eV

CaTiO₃ の Ti を Fe で置換して CaTi_{1-x}Fe_xO₃ (0 < x ≤ 0.05) とすることで Bg を 1.18 eV

≤ Bg < 3.59 eV の間で制御することができる。また SrTiO₃ の場合も SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (0 < x ≤ 0.05) とすることで、Bg を 1.09 eV ≤ Bg < 3.22 eV の間で制御できる。

同様にして調製した CaTiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃ 及び SrTiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃ では吸収端とバンドギャップは各々 850 nm, 1.45 eV 及び 870 nm, 1.42 eV であったが、CaTiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃, CaTiO_{3-x}Ni_xO₃, CaTiO_{3-x}Mn_xO₃, SrTiO_{3-x}Cr_xO₃, SrTiO_{3-x}Ni_xO₃ 及び SrTiO_{3-x}Mn_xO₃ では波長 210 ~ 2500 nm の間に吸収端は認められず、またこの間の光は殆ど吸収されており、吸収端は更に長波長側にあると推定された。

Cr, Ni, Mn の置換量を 0.03 まだで下げると約 2000 nm 付近に吸収端が認められ、Bg は約 0.6 eV となることが判った。従って Cr, Ni, Mn の置換量 x は 0.03 以下とすることが好ましい。

〔実施例3〕

CaCO₃ 50.11 g と SrCO₃ 73.91 g と TiO₂ 77.66

と Fe₂O₃ 2.40 g を秤量して混合し、1200℃ で 10 時間か焼し、Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO_{3-x}FeO_{3+x}O₃ を得た。この物の吸収端は 700 nm で、Bg は 1.77 eV となった。同様にして調製した各物質についての吸収端と Bg は次のとおりである。

	吸収端	Bg
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} FeO _{3+x} O ₃	1070	1.16eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} Co _x O ₃	880	1.41eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} Co _x O ₃	650	1.91eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} Cr _x O ₃	2100	0.59eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} Mn _x O ₃	2070	0.60eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} Ni _x O ₃	2040	0.61eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} FeO _{3+x} O ₃	670	1.85eV
Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO _{3-x} FeO _{3+x} O ₃	690	1.80eV

〔発明の効果〕

実施例で明らかなように、本発明の方法によってバンドギャップを狭まったり広げたりすることが可能である。同時にフラットバンド電位も移動しており、本発明の方法を用いること

により、既知の半導体材料を目的とする反応に合った、また光エネルギーの吸収及び変換効率の高いエネルギー構造を持ったものに変えることが可能となる。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫